

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3338689 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 38 689.7  
㉑ Anmeldetag: 25. 10. 83  
㉒ Offenlegungstag: 9. 5. 85

⑤ Int. Cl. 3:  
**A01 N 25/32**

A 01 N 37/36  
A 01 N 43/08  
C 05 F 11/00

DE 3338689 A1

㉓ Anmelder:

Köhler, Valentin, Dr.med., 8702 Gerbrunn, DE;  
Köhler, Julian, 8721 Schwabheim, DE; Seignette,  
Franz Leo, Beverwijk, NL

㉔ Vertreter:

Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 6200 Wiesbaden

㉕ Erfinder:

Köhler, Valentin, Dr.med., 8708 Gerbrunn, DE;  
Köhler, Julian, 8721 Schwabheim, DE

Behördeneigentlich

㉖ Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten

Zur Kompensation von Schadstoffwirkungen und zur  
Wachstumsförderung bei Pflanzen werden Uronsäuren und/  
oder deren Derivate verwendet.

BAD ORIGINAL

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 03. 85 508 019/139

5/80

**Dr. Dieter Weber**  
**Klaus Seiffert**

3338689

Patentanwälte

Dipl.-Chem. Dr. Dieter Weber · Dipl.-Phys. Klaus Seiffert  
Postfach 8145 · 6200 Wiesbaden

D-6200 Wiesbaden I

Gustav-Preytag-Straße 25  
Telefon 0 61 21 / 37 27 20  
Telegrammadresse: WIPATENT  
Telex: 4-186 247

Postcheck: Frankfurt/Main 07 63-602  
Bank: Dresdner Bank AG. Wiesbaden,  
Konto-Nr. 276 807 00 (BLZ 510 801 60)

Datum 24. Oktober 1983

W/st

1 Dr. Valentin Köhler,  
8702 Gerbrunn, Gieshügeler Str. 65

5 Julian Köhler,  
8721 Schwebheim, Karl-Oppel-Str. 10

Franz Leo Seignette,  
NL-Beverwijk, Warande 3

10  
Verwendung von Uronsäuren  
und/oder deren Derivaten

15  
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten zur Kom-  
pensation von Schadstoffwirkungen und zur Wachstumsförderung  
20 bei Pflanzen.

2. Verwendung von Glucuronsäure und/oder Glucurono- $\gamma$ -lacton  
nach Anspruch 1.

25

BAD ORIGINAL

-2-

3338689

- 1 3. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten in  
wässriger Lösung nach Anspruch 1 und 2.
4. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten nach  
5 Anspruch 3 in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0 Gew.-%.
5. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten nach  
Anspruch 1 bis 4 in einer Tagesdosis von 0,5 bis 5 g je  
Pflanze.
- 10 6. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten zusam-  
men mit für das Pflanzenwachstum essentiellen anorgani-  
schen Salzen nach Anspruch 1 bis 5.
- 15 7. Verwendung nach Anspruch 6 in einem Gewichtsverhältnis  
von Uronsäuren bzw. deren Derivaten zu anorganischen Sal-  
zen von 1:0,1 bis 500, vorzugsweise von 1:0,5 bis 50.
8. Verwendung von Uronsäuren und/oder deren Derivaten zusam-  
20 men mit einem organischen Pflanzendüngemittel oder einem  
Zucker nach Anspruch 1 bis 7.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in einem Gewichtsverhältnis  
von Uronsäuren bzw. deren Derivaten zu organischem Dünge-  
25 mittel bzw. Zucker von 1:10 bis 2500, vorzugsweise von  
1:100 bis 1000.

30

35

25.10.83

3338689

-3-

1                    Verwendung von Uronsäuren  
                    und/oder deren Derivaten

-----

5 Schadstoffe in Luft und Boden beeinträchtigen offenbar die  
wesentlichen Funktionen des Pflanzenaufbaus und Pflanzen-  
stoffwechsels, so daß es durch Schadstoffeinwirkungen, wie  
relativ hohe Konzentrationen an Schwefeldioxid, Stickoxiden  
oder Ozon in der Luft zu Pflanzenvergiftungssymptomen kommt,  
10 die den Pflanzenwuchs stören. Anzeichen hierfür sind eine  
Wachstumshemmung, insbesondere in den Baumkronen und den  
stammnahen Ästen. Äste und Stamm zeigen bizarre Verkrümmun-  
gen, spärliche Neutriebe, Farbstoffverlust und schwächere  
Äste. Aufwärtsstrebende Äste sinken nach unten, Wildwuchs  
15 entsteht, Nadeln und Blätter verfärben sich vorzeitig und  
fallen zu früh ab. Die Pflanzen werden anfällig gegen Schäd-  
linge, wie Pilze und Insekten, da ihre Widerstandsfähigkeit  
gegen solche Schädlinge abgenommen hat. Eine typische Er-  
scheinung solcher Pflanzenvergiftungen durch Schadstoffein-  
20 wirkung ist das insbesondere in der Nähe von Industriegebie-  
ten und Großfeuerungsanlagen auftretende Waldsterben.

Der Mechanismus der Schadstoffeinwirkung auf die Pflanze ist  
bislang noch nicht geklärt, während man eine Reihe von Schad-  
25 stoffquellen kennt. In jüngster Zeit wurde durch gesetzliche  
Bestimmungen versucht, die Schadstoffentwicklung zu reduzie-  
ren. Zum Tragen kommen die gesetzlichen Bestimmungen aber  
erst in etlichen Jahren, in welcher Zeit die Pflanzenschädi-  
gungen weiter fortschreiten. Außerdem sind große Teile des  
30 Waldes bereits so stark angegriffen, daß ohne wirkungsvolle  
Regenerierungsmaßnahmen selbst bei Reduzierung der Schad-  
stoffeinwirkung in der Zukunft mit einem Abgang eines wesent-  
lichen Teils der angegriffenen Bäume gerechnet werden muß.  
Wirksame Mittel zur Regenerierung der der Schadstoffe ange-  
35 griffenen Pflanzen und zur prophylaktischen Behandlung der  
Pflanzen gegen die durch Schadstoffeinwirkung hervorgerufe-  
nen Symptome sind bisher nicht bekannt.

DE 3338689

3338689

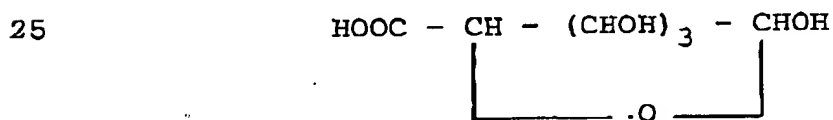
-4-

- 1 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, Mittel zur prophylaktischen und/oder curativen Kom-  
 5 pensation von Schadstoffeinwirkungen zu bekommen, um künftige Pflanzenschädigungen durch Umweltbelastungen weitgehend zu reduzieren und bereits durch Schadstoffe geschädigte  
 10 Pflanzen zu regenerieren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß zur Kompensation von  
 Schadstoffwirkungen und zur Wachstumsförderung bei Pflanzen  
 10 Uronsäuren und/oder deren Derivate verwendet werden können.

Uronsäuren kommen in der belebten Natur, wie in Faser- und  
 Schleimstoffen, wie Harzen und Pflanzen vor. Sie sind orga-  
 nische Säuren, die sich von Sacchariden durch Oxidation der  
 15 endständigen, primären Alkoholgruppen,  $-CH_2OH$ , herleiten.  
 Besonders bevorzugt sind die solchermaßen oxidierten Deri-  
 vate von Monosacchariden, besonders von Hexosen, wie Glucu-  
 ronsäure, Galacturonsäure oder Mannuronsäure, doch kommen  
 ebenfalls auch andere Uronsäuren, wie Hyaluronsäure, in Be-  
 20 tracht.

Entsprechend der obigen Definition besitzt somit die Glucu-  
 ronsäure die Formel



Diese wird in der Leber durch Oxidation von Glucose gebildet  
 30 und führt durch chemische Bindung an schädlich wirkende Stoff-  
 wechselprodukte im Säugetierorganismus unter Bildung von  
 Glucuroniden zu einer beschleunigten Ausscheidung dieser  
 Stoffwechselprodukte durch die Nieren. Als körpereigener  
 Stoff ist die Glucuronsäure ungiftig, und auch bezüglich  
 35 anderer Uronsäuren sind keine toxischen Wirkungen bekannt.

Besonders bevorzugt bei der erfindungsgemäßen Verwendung  
 ist die Glucuronsäure, besonders D-Glucuronsäure, oder ein

25.10.03

-5-

3338689

- 1 Derivat derselben, wie insbesondere Glucurono- $\gamma$ -lacton.

Die Wirkung von Uronsäuren und deren Derivaten in verschiedener Hinsicht auf den Säugetierorganismus ist bekannt. Weiterhin ist bekannt, daß Uronsäuren antimikrobielle Eigenschaften besitzen. Eine Wirkung auf den Pflanzenstoffwechsel, die Regenerationsfähigkeit von Pflanzen und das Pflanzenwachstum sind jedoch bisher unbekannt.

- 10 Als Derivate der Uronsäure sind vornehmlich die entsprechenden Lactone zu nennen. Andere Derivate, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind die Säureamide, wie Glucuronsäureamid, Glacturonsäureamid oder Mannuronsäureamid, sowie die Salze und Ester dieser Säuren. Als Salze kommen all jene  
15 in Betracht, deren Kationen eine schädliche Wirkung auf die Pflanze ausüben, wie Alkalisalze, Erdalkalisalze, Eisen- oder Kupfersalze. Über die Verwendung der Salze der Uronsäuren können der Pflanze gleichzeitig wichtige Spurenelemente zugeführt werden.

20

Als Ester der Säuren kommen solche beliebiger esterbildende Alkohole in Betracht, wie insbesondere die Ester einwertiger Alkohole mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere der Äthylester. Aus Wirtschaftlichkeits-  
25 gründen aber sind die freien Säuren, Lactone und Salze bevorzugt.

- Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können die Uronsäuren oder deren Derivate als Trockensubstanz im Pflanzenbereich  
30 auf den Boden gestreut werden, wo sie durch Regenwasser gelöst zu dem Wurzelsystem der Pflanze gelangen. Bevorzugt ist es aber, die Uronsäuren oder deren Derivate in wässriger Lösung oder Suspension zu verwenden und mit dieser die Pflanzen zu besprühen oder im Wurzelbereich zu gießen. Vorzugs-  
35 weise werden die Uronsäuren und deren Derivate durch das Wurzelsystem von der Pflanze aufgenommen.

Mit den erfindungsgemäß verwendeten Uronsäuren und deren

D. 11. 11. 11.

-6-

3338689

- 1 Derivaten, insbesondere Glucuronsäure und/oder Glucurono- $\gamma$ -lacton, wird die durch Schadstoffeinwirkung verursachte Schädigung der Pflanze je nach Stärke der Schädigung in wenigen Wochen zum Stillstand gebracht, und sodann setzt eine Regenerierung der Pflanze ein. Hängende Äste richten sich wieder auf, es kommt zu neuen Trieben mit Nadeln oder Blättern, stammnähe Äste werden wieder benadelt, an bereits nadellosten Ästen entstehen neue Triebe, braune Nadeln beginnen wieder grün zu werden, die Nadelgröße nimmt im Vergleich zu den vorausgehenden Jahren um ein Drittel zu. Die Nadeln bekommen ein wachsglänzendes Aussehen. Das Größen- und Breitenwachstum der Pflanze bekommt einen deutlichen Zuwachs. Flechten an Stamm und Ästen verschwinden und treten nicht mehr auf. Dies zeigt, daß die Pflanze ihre Widerstandskraft gegen Pflanzenschädlinge zurückerlangt hat.

- Je nach Pflanzenart und Pflanzengröße ist die zu verwendende Tagesdosis unterschiedlich zu bemessen. Eine bevorzugte Tagesdosis liegt bei 0,5 bis 5 g je Pflanze. Beispielsweise erhalten 5 m hohe Bäume täglich 1 g Glucuronsäure oder Glucurono- $\gamma$ -lacton.

- Die in wässriger Lösung zu verwendende Konzentration liegt zweckmäßig bei 0,01 bis 1,0 Gew.-%. Beispielsweise erwies sich eine Lösung von 1 g Glucuronsäure oder deren Lacton in 10 l Leitungswasser als brauchbar. Bei stärkeren Schädigungen können die Konzentrationen im oberen Teil des genannten Bereiches liegen. In jedem Fall aber ist ersichtlich, daß die Wirkung der Uronsäuren oder deren Derivaten bei der erfindungsgemäßen Verwendung auf die Pflanzenregenerierung und das Pflanzenwachstum selbst bei Konzentrationen deutlich in Erscheinung treten, die bisher bei diesen Verbindungen keinerlei Wirkung, insbesondere keine antimikrobielle Wirkung und keine Hemmung der  $\beta$ -Glucuronidase ergaben. Abgesehen davon, daß der Effekt der Uronsäuren und deren Derivate auf den Pflanzenstoffwechsel und das Pflanzenwachstum überhaupt überraschend ist, ist darüberhinaus besonders überraschend, daß die Wirkung mit solch kleinen, wie den oben angegebenen

25-10-03

3338689

-7-

1 Konzentration eintritt.

Besonders günstig ist es, die Uronsäuren oder deren Derivate in Kombination mit anorganischen Salzen, die essentiell für das Pflanzenwachstum sind, und/oder mit organischen Düngemitteln oder Zuckern zu verwenden. Diese Kombinationen ergeben einen synergistischen Effekt, der zu einer überraschenden Steigerung der Wirkung der Uronsäuren und deren Derivate führt und damit deren Konzentration weiter vermindern läßt. Bestimmte Mikroorganismen im Boden können die Zucker wahrscheinlich in Uronsäuren umwandeln.

Als anorganische Salze kommen beispielsweise Magnesium-, Kalium-, Kalzium-, Eisen- oder Kupfersalze sowie Phosphate in Betracht. Zweckmäßig liegt das Gewichtsverhältnis von Uronsäuren oder deren Derivaten zu solchen anorganischen Salzen im Bereich von 1:0,1 bis 500, vorzugsweise im Bereich von 1:0,5 bis 50.

Als organische Düngemittel, die zweckmäßig in Verbindung mit den Uronsäuren oder deren Derivaten eingesetzt werden, kommen beispielsweise Huminsäure, Fumarsäure, kleingehäckselte Baumrinde, Algen, Kaffeesatz, Guano und Regenwürmermist in Betracht. Zweckmäßig ist es, ein Gewichtsverhältnis von Uronsäuren oder deren Derivaten zu solchen organischen Düngemitteln bzw. Zuckern im Bereich von 1:10 bis 2500, vorzugsweise im Bereich von 1:100 bis 1000 zu wählen. Als Zucker kann beispielsweise Glucose verwendet werden.

Die beanspruchte Verwendung dient selbstverständlich nicht nur der Wiederbelebung oder Regenerierung bereits geschädigter Pflanzen, sondern auch der vorbeugenden Schädigungsbekämpfung sowie der Wachstumsförderung gesunder Pflanzen. Beispielsweise wurde beobachtet, daß Pappeln innerhalb von 6 Monaten bei einer Behandlung mit 1 g Glucurono- $\gamma$ -lacton in 10 l Wasser pro Tag eine Größe erreichten, die unbehandelte Pappeln erst nach 1 1/2 Jahren erreichten. Ähnliche Feststellungen wurden bei der Behandlung von Akazien, aber



1 auch von Topfpflanzen, wie Geranien, gemacht.

### Beispiel

- 5 Eine Behandlungslösung wurde durch Auflösen von 1,0 g Glucurono- $\gamma$ -lacton in 10 l Leitungswasser hergestellt. Dieser Lösung wurden 0,5 g Magnesium-, Kalium- und Kalziumchlorid sowie 0,5 g Huminsäure und Fumarsäure zugesetzt.
- 10 Geschädigte Bäume von über 5 m Höhe wurden täglich mit diesen 10 l der Behandlungslösung gegossen.

Bei anderen Bäumen dieses Zustandes wurden wöchentlich einmal im Wurzelbereich ein bis zwei Handvoll organisches Düngemittel, wie Regenwürmermist als Piton der Firma Voorschoten, Niederlande, Guano oder feingehäckselte Baumrinde mit jeweils einem Gehalt von 0,1 bis 0,2 g (pro Handvoll) festen Glucurono- $\gamma$ -lactonpulvers aufgestreut. Diese Mischung gelangte durch Regenwasser oder in Trockenperioden durch Be-

20 feuchten des Bodens zu den Pflanzenwurzeln.

In beiden Fällen wurden im Vergleich mit unbehandelten Bäumen des gleichen Zustandes die Äste tragfähiger und im letzten Drittel ihrer Länge kräftiger aufgerichtet. Größe- und

25 Breitenwachstum erfolgte früher, es trat ein deutlicher Regressionsstop ein. Es entstanden zahlreiche und kräftige neue Triebe, die am Stamm und den Ästen vorhandenen Flechten verschwanden.

30

35



European Patent  
Office

**SUPPLEMENTARY  
PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT**  
under Rule 46, paragraph 1 of the European Patent  
Convention

Application Number

EP 00 90 4689

**DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 1981-31442D XP002220176 & JP 56 025104 A (TSUYUNASHI S), 10 March 1981 (1981-03-10) * abstract * ---	1,2,4-7, 14-17, 28-30, 32-35	A01N63/00 A01N63/02 A01N37/36 A01N37/42 C12N9/04 C12N15/53 C12P7/58 C12P7/60 A01H5/00 C12N1/20		
X	DE 33 38 689 A (KOEHLER VALENTIN DR MED; KOEHLER JULIAN (DE); SEIGNETTE FRANZ LEO) 9 May 1985 (1985-05-09)  * page 4, line 1-20 * * page 5, line 28-37 * * page 6, line 23-34; example 1 * ---	1,2,5-7, 14-17, 28-30, 32-35	A61K31/375 A61K35/74 C12R1/38		
X	DE 26 51 947 A (KOEHLER VALENTIN) 18 May 1978 (1978-05-18)  * page 2, paragraphs 1-3 * * page 3, paragraph 3 * * page 6, paragraph 4 * ---	1,2,5-7, 14-17, 28-30, 32-40	<table><tr><th>TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)</th></tr><tr><td>C12N C12P A01N A61K</td></tr></table>	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)	C12N C12P A01N A61K
TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)					
C12N C12P A01N A61K					

**LACK OF UNITY OF INVENTION**

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

see sheet B

The present partial European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims.

Place of search <b>MUNICH</b>	Date of completion of the search <b>11 November 2002</b>	Examiner <b>Klaver, J</b>
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C23)



European Patent  
Office

# PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 00 90 4689

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
X	WO 94 07365 A (WESSOLLEK HEIMO) 14 April 1994 (1994-04-14)  * page 2, paragraph 2 * * page 2, paragraph 5 - page 3, paragraph 2; examples 1-4 * ---	1,2,4-7, 14-17, 28-30, 32-35	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1981-37160D XP002220177 & JP 56 034608 A (MIKATA SHOKAI KK), 6 April 1981 (1981-04-06) * abstract *	1,2,4-7, 14-17, 28-30, 32-35	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C05, AN 1997-316432 XP002220178 & JP 09 124427 A (NORINSUISANSHO CHUGOKU NOGYO SHIKENBACH), 13 May 1997 (1997-05-13) * abstract *	1,7-10, 14, 17-20, 24,31-35	

# ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 00 90 4689

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

11-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 56025104	A	10-03-1981	NONE		
DE 3338689	A	09-05-1985	DE	3338689 A1	09-05-1985
DE 2651947	A	18-05-1978	DE	2651947 A1	18-05-1978
			FR	2370471 A1	09-06-1978
			JP	53104736 A	12-09-1978
			NL	7712421 A	17-05-1978
WO 9407365	A	14-04-1994	DE	4233806 A1	14-04-1994
			WO	9407365 A2	14-04-1994
JP 56034608	A	06-04-1981	NONE		
JP 9124427	A	13-05-1997	JP	2884487 B2	19-04-1999